

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-155233

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl. C09D149/00
C08G 61/02
C09D 5/25
H01L 21/312
H01L 21/768

(21)Application number : 2000-356980

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 24.11.2000

(72)Inventor : OKADA TAKASHI
SHINOHARA NOBUYASU
NISHIKAWA MICHINORI
YAMADA KINJI

(54) COMPOSITION FOR FORMING FILM AND MATERIAL FOR FORMING INSULATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for forming a film having excellent short-time baking and low dielectric properties and heat resistance as an interlayer dielectric in a semiconductor element or the like.

SOLUTION: This composition for forming the film comprises a polymer obtained by carrying out an oxidative polymerization of an aromatic compound containing two or more ethynyl groups in the molecule in the presence of a catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

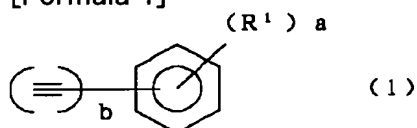
CLAIMS

[Claim(s)]

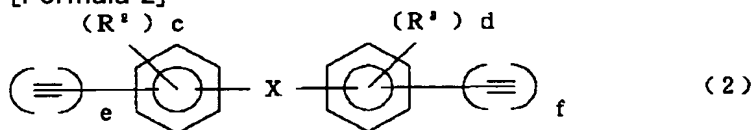
[Claim 1] The constituent for film formation characterized by containing the polymer obtained by carrying out the oxidation polymerization of the aromatic compound containing two or more ethynyl groups to intramolecular under existence of a catalyst.

[Claim 2] The constituent for film formation according to claim 1 whose aromatic compound which contains two or more ethynyl groups in intramolecular is the compound or either which is expressed by the compound and general formula (2) which are expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



[Formula 2]



R1-R3 become independent among [general formula (1) - (2), respectively. The alkyl group of carbon numbers 1-20, A cyano group, a nitro group, the alkoxy group of carbon numbers 1-20, an aryl group, A halogen atom and X Or single bond, -O-, -CO-, -CH2-, - in COO-, -CONH-, -S-, -SO2-, a phenylene group or a full ORENIREN radical, and a, the integer of 0-4 becomes independent, in b, the integer of 2-6, and c and d become independent, respectively, and the integer of 0-4, and e and f show the integer of 1-5 independently, respectively.]

[Claim 3] The constituent for film formation according to claim 1 with which a catalyst contains copper.

[Claim 4] The charge of insulator layer formation material characterized by consisting of a constituent for film formation claim 1 - given in 3 any 1 terms.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155233

(P2002-155233A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 D 149/00		C 0 9 D 149/00	4 J 0 3 2
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	5 F 0 3 3
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	A 5 F 0 5 8
21/768		21/90	Q
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-356980(P2000-356980)

(22) 出願日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 岡田 敬

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 篠原 宜康

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として、短時間焼成、耐熱性、低誘電性に優れた膜形成用組成物を提供すること。

【解決手段】 分子内に2個以上のエチニル基を含有する芳香族化合物を触媒の存在下で酸化重合することにより得られる重合体を含有する膜形成用組成物。

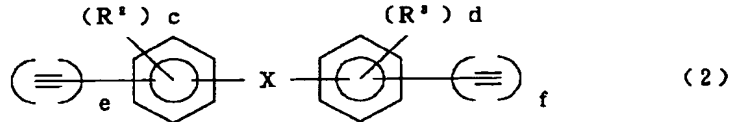
(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に2個以上のエチニル基を含有する芳香族化合物を触媒の存在下で酸化重合することにより得られる重合体を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 分子内に2個以上のエチニル基を含有する芳香族化合物が、下記一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物もしくはいずれか *



〔一般式(1)～(2)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシル基、アリール基、またはハロゲン原子、Xは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、フェニレン基、またはフルオレニレン基、aは0～4の整数、bは2～6の整数、cおよびdはそれぞれ独立して0～4の整数、eおよびfはそれぞれ独立して1～5の整数を示す。〕

【請求項3】 触媒が銅を含有する請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 請求項1～3いずれか1項記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチニル基含有重合体を含む膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料に関する。さらに詳しくは、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用低誘電性層間絶縁膜；半導体素子の表面コート膜の保護膜；多層配線基板の低誘電性層間絶縁膜；液晶表示素子用の保護膜、絶縁防止膜、ガス分離膜などの原材料として好適な、有機溶剤に可溶で加工性に優れるとともに、硬化させて塗膜としたときの耐熱性、耐溶剤性、機械的強度および低誘電性に優れた膜形成用組成物およびこの組成物からなる絶縁膜形成用材料に関する。

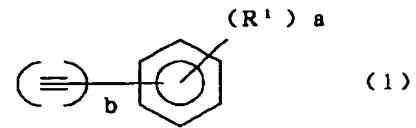
【0002】

【従来の技術】電子材料用途において、近年、高集積化、多機能化、高性能化に伴い、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量が増大して、消費電力が増加するだけでなく、遅延時間も増大して、デバイスの信号スピードが低下したり、クロストークの大きな要因となっている。そのため、寄生抵抗や寄生容量を下げるのが求められており、その解決策の一つとして、配線の周辺を低誘電性の層間絶縁膜で被うことにより、寄生容量を下げてデバイス的高速化に対応しようとしている。また、LCD関連用途では、低誘電性に加え、さらに透明性の要求もあ

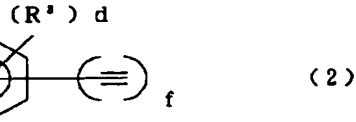
2

* 一方である請求項1記載の膜形成用組成物。

【化1】



【化2】



る。

【0003】この要求に適應する耐熱性の有機材料として、ポリイミドが広く知られているが、極性の高いイミド基を含むため、低誘電性、低吸水性の面、さらに着色するという問題があり、満足なものは得られていない。また、ポリイミドを焼成するためには、350～400℃で1時間程度の焼成時間が必要である。一方、極性基を含まない高耐熱性の有機材料として、ポリフェニレンが知られている。このポリフェニレンは、耐熱性に優れるが、有機溶媒可溶性に劣るため、一般に側鎖に可溶性基を導入することが行われている。このようなポリフェニレンとしては、例えば、米国特許第5,214,044号明細書、国際出願WO96/28491号明細書、ヨーロッパ特許公開第629217号公報などに記載されているポリマーを挙げることができる。これらのポリマーは、基本的にポリパラフェニレン構造を主としており、屈曲性モノマーを一部共重合するなどしているものの、特定の有機溶媒にしか溶けず、また剛直分子に起因する高粘度溶液の問題もあり、加工性として、決して満足できるものではない。

【0004】さらに、耐溶剤性の付与、物理的耐熱性、機械的性質の改善などのために、ポリフェニレン系ポリマーの架橋についても検討され、従来から、アセチレン結合を利用した架橋反応が知られている。しかしながら、該構造を導入適用できるポリフェニレン(ポリアリーレン)構造や反応にも限界があり、また原料的にも特殊なアセチレン化合物を使用し、また硬化温度も高いという加工の汎用性に問題がある。また、ポリアリーレンの加工性や溶解性を高めるため、ポリマー中にエーテル元素を導入することも検討されているが、得られるポリマーの耐熱性に問題がある。このように、短時間焼成、耐熱性、低誘電性を改善するための簡便なプロセスで適用性の広い硬化性を付与するポリマーの技術は、極めて少ないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を背景になされたもので、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、短時間焼成、耐熱性、低誘電性に優れた

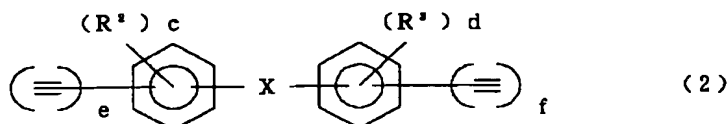
(3)

膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子内に2個以上のエチニル基を含有する芳香族化合物（以下、「化合物A」ともいう）を触媒の存在下で酸化重合することにより得られる重合体を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。ここで、化合物Aは、下記一般式

(1) で表される化合物および一般式 (2) で表される *



【0008】〔一般式 (1) ~ (2) 中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリール基、またはハロゲン原子、Xは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、フェニレン基、またはフルオレニレン基、aは0~4の整数、bは2~6の整数、cおよびdはそれぞれ独立して0~4の整数、eおよびfはそれぞれ独立して1~5の整数を示す。〕

次に、本発明は、上記膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料に関する。

【0009】

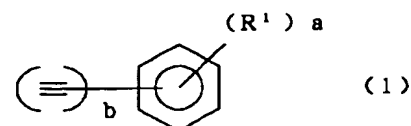
【発明の実施の形態】本発明の膜形成用組成物に用いられる重合体は、分子内に2個以上のエチニル基を含有する芳香族化合物Aを触媒の存在下で酸化重合することによって得られる重合体である。ここで、化合物Aとしては、上記一般式 (1) で表される化合物および一般式 (2) で表される化合物もしくはいずれか一方が好ましい。上記一般式 (1) ~ (2) において、 $R^1 \sim R^3$ を構成する、炭素数1~20のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基などが、炭素数1~20のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが、アリール基としてはフェニル基、キシリル基などが、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子などが挙げられる。

【0010】上記化合物Aとしては、例えば、1, 2-ジエチニルベンゼン、1, 3-ジエチニルベンゼン、1, 4-ジエチニルベンゼン、1, 2, 4-トリエチニルベンゼン、1, 3, 5-トリエチニルベンゼン、2, 5-ジエチニルトルエン、3, 4-ジエチニルトルエン、4, 4'-ジエチニルビフェニル、3, 3'-ジエチニルビフェニル、3, 4'-ジエチニルビフェニル、4, 4'-ジエチニルジフェニルエーテル、3, 3'-ジエチニルジフェニルエーテル、3, 4'-ジエチニルジフェニルエーテル、4, 4'-ジエチニルベンゾフェノン、3, 3'-ジエチニルベンゾフェノン、3, 4'-ジエチニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチニルジフェニルメタン、3, 3'-ジエチニルジフェニルメタ

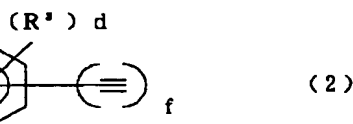
*化合物もしくはいずれか一方が好ましい。

【0007】

【化3】



【化4】



ン、3, 4'-ジエチニルジフェニルメタン、4, 4'-ジエチニルベンゾイックアシッドフェニルエステル、3, 3'-ジエチニルベンゾイックアシッドフェニルエステル、3, 4'-ジエチニルベンゾイックアシッドフェニルエステル、4, 4'-ジエチニルベンズアニリド、3, 3'-ジエチニルベンズアニリド、3, 4'-ジエチニルベンズアニリド、4, 4'-ジエチニルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジエチニルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジエチニルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジエチニルジフェニルスルホン、3, 3'-ジエチニルジフェニルスルホン、3, 4'-ジエチニルジフェニルスルホン、2, 4, 4'-トリエチニルジフェニルエーテル、9, 9-ビス(4-エチニルフェニル)フルオレン、4, 4"-ジエチニル-p-ターフェニル、4, 4"-ジエチニル-m-ターフェニル、4, 4"-ジエチニル-o-ターフェニル、2, 2-ビス(4-エチニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-エチニルフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス[4-(4-エチニルフェノキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(3-エチニルフェノキシ)フェニル]フルオレン、4, 4'-ジエチニルビベンジル、1, 4-ジエチニルナフタレン、9, 10-ジエチニルアントラセン、2, 6-ジエチニルピリジン、2, 3-ジエチニルチオフェン、2, 5-ジエチニルチオフェン、3, 4-ジエチニルチオフェン、2, 5-ジエチニルフラン、4, 4'-ジエチニルジベンゾフランなどを挙げることができ、1, 2-ジエチニルベンゼン、1, 3-ジエチニルベンゼン、1, 4-ジエチニルベンゼン、1, 2, 4-トリエチニルベンゼン、1, 3, 5-トリエチニルベンゼン、2, 5-ジエチニルトルエン、3, 4-ジエチニルトルエン、4, 4'-ジエチニルビフェニル、3, 3'-ジエチニルビフェニル、3, 4'-ジエチニルビフェニル、4, 4'-ジエチニルジフェニルエーテル、3, 3'-ジエチニルジフェニルエーテル、3, 4'-ジエチニルジフェニルエーテル、4, 4'-ジエチニルベンゾフェノン、3, 3'-ジエチニルベンゾフェノン、3, 4'-ジエチニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチニルジフェニルメタン、3, 3'-ジエチニルジフェニルメタ

50

(4-エチニルフェニル)フルオレンが耐熱性の観点か

5

ら特に好ましい。

【0011】化合物Aを酸化重合する際の触媒としては、銅が含有されている触媒が好ましい。この触媒としては、例えば、金属銅、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、ギ酸第一銅、ギ酸第二銅、酸化第一銅、酸化第二銅、銅

(I) トリフレート、銅 (I) メトキシド、銅 (II) トリフレート、銅 (II) メトキシド、銅 (II) アセチルアセトナート、銅 (II) ジピバロイルメタンなどを挙げる10
ことができる。これらの中で、1価の銅化合物が好ましく、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、酢酸第一銅、ギ酸第一銅を特に好ましい例として挙げるができる。上記の銅化合物は、シリカまたはアルミナに担持させたものも触媒として使用可能することができる。

【0012】また、化合物Aを触媒で重合する際、重合体の分子量を上昇させるため、助触媒を使用することができる。この助触媒としては、例えば、ピリジン、キノリン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、20
トリプロピルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ビピリジン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ジエチルアミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、イミダゾールなどを挙げる
ことができ、ピリジン、ビピリジン、キノリン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。

【0013】反応時の各成分の使用割合は、化合物Aの総量1モルに対し、触媒量0.0001~10モル、好ましくは、0.001~1モルである。0.0001モル未満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると精製が困難となることがある。また、助触媒の使用量は、化合物Aの総量1モルに対し、0.0004~50モル、好ましくは0.004~5モルである。0.0004モル未満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、50モルを超えるとポリマーが析出することとなることがある。

【0014】本発明で使用するこのできる重合溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム、アニソールなどのエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケト

(4)

6

ン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタンなどのケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどのエステル系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルイミダゾリジノンなどのアミド系溶媒；ニトロベンゼン、二硫化炭素、ニトロメタン、ジメチルスルホキシドなどの極性溶剤を挙げる10
ことができる。好ましくはポリマーの溶解性が優れているニトロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンが好ましい。

【0015】重合溶媒中における化合物Aの濃度は、好ましくは、1~80重量%、さらに好ましくは5~60重量%である。化合物Aの濃度が1重量%未満では重合体の分子量が上昇し難く、一方、80重量%を超えると重合体が析出する可能性がある。

【0016】また、上記重合体を重合する際の重合温度は、通常、0~150℃、好ましくは10~100℃である。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~80時間である。なお、上記重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、500~2000, 000である。

【0017】本発明において、化合物Aの酸化重合を進行させるためには、溶液中に酸素を存在させる必要がある。このため、溶液を空气中で攪拌することにより、空气中の酸素を反応液中に取り込む方法や反応液中に、空気および酸素もしくはいずれか一方を吹き込む必要がある。

【0018】本発明の膜形成用組成物は、化合物Aを触媒の存在下で酸化重合することにより得られる重合体を、有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n

(5)

7

ーオクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチ

8

ルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらの溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0019】その他の添加剤

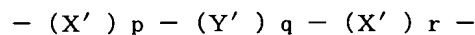
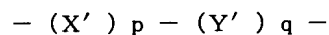
本発明の膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、化合物Aを触媒の存在下で酸化重合することにより得られる重合体以外の有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、トリアゼン化合物、ラジカル発生剤、重合性の二重結合を含有する化合物、重合性の三重結合を有する化合物などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30mμ、好ましくは10~20mμ、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製のオスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、

(6)

9

同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。上記有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する重合体、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物系重合体、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体などを挙げることができる。

【0020】ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などを有する重合体が挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては、下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。



〔一般式中、X' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ で表される基を、Y' は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ で表される基を示し、pは1～90、qは10～99、rは0～90の数を示す。〕

【0021】これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルなどのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0022】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系

10

界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ（メタ）アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤を挙げることができる。

【0023】フッ素系界面活性剤としては、例えば、

1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル（1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル）エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ（1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル）エーテル、ヘキサエチレングリコール（1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル）エーテル、オクタプロピレングリコールジ（1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル）エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ（1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル）エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-（パーフルオロオクタンスルホンアミド）プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホンニルグリシン塩、リン酸ビス（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル）、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としては、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183〔以上、大日本インキ化学工業（株）製〕、エフトップEF301、同303、同352〔新秋田化成（株）製〕、フロラードFC-430、同FC-431〔住友スリーエム（株）製〕、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106〔旭硝子（株）製〕、BM-1000、BM-1100〔裕商（株）製〕、NBX-15〔（株）ネオス〕などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコン系界面活性剤としては、例えば、SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA〔いずれも東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製〕などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、本発明の重合体100重量部に対して、通常、0.00001～1重

(7)

11

量部である。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0024】シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、p-トリルトリメトキシシラン、p-トリルトリエトキシシラン、m-エチニルフェニルトリメトキシシラン、p-エチニルフェニルトリメトキシシラン、m-エチニルフェニルトリエトキシシラン、p-エチニルフェニルトリエトキシシランなどが挙げられる。また、これらのアルコキシシランの加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方を使用することができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0025】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3,

12

3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0026】ラジカル発生剤としては、例えば、イソブチリルパーオキサイド、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエー

(8)

13

ト、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (*t*-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (*t*-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) シクロデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*m*-トルオイルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；ジベンジル、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、 α , α' -ジメトキシ- α , α' -ジフェニルビベンジル、 α , α' -ジフェニル- α -メトキシビベンジル、 α , α' -ジフェニル- α , α' -ジメトキシビベンジル、 α , α' -ジメトキシ- α , α' -ジメチルビベンジル、 α , α' -ジメトキシビベンジル、3, 4-ジメチル-3, 4-ジフェニル-*n*-ヘキサン、2, 2, 3, 3-テトラフェニルコハク酸ニトリルなどのビベンジル化合物を挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0027】重合性の二重結合を含有する化合物としては、例えば、アリルベンゼン、ジアリルベンゼン、トリ

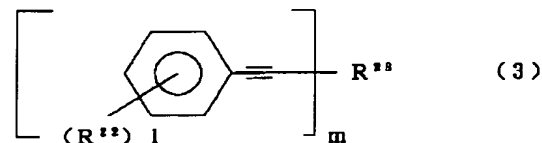
14

アリルベンゼン、アリルオキシベンゼン、ジアリルオキシベンゼン、トリアリルオキシベンゼン、 α , α' -ジアリルオキシアルカン類、 α , α' -ジアリルアルケン類、 α , α' -ジアリルアルケン類、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、*N*-アリルフタルイミド、*N*-アリルピロメリットイミド、*N*, *N'*-ジアリルウレア、トリアリルイソシアヌレート、2, 2'-ジアリルビスフェノールAなどのアリル化合物；スチレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、スチルベン、プロペニルベンゼン、ジプロペニルベンゼン、トリプロペニルベンゼン、フェニルビニルケトン、メチルスチルケトン、 α , α' -ジビニルアルカン類、 α , α' -ジビニルアルケン類、 α , α' -ジビニルオキシアルカン類、 α , α' -ジビニルアルケン類、 α , α' -ジアクリルオキシアルカン類、 α , α' -ジアクリルアルケン類、 α , α' -ジアクリルアルケン類、 α , α' -ジメタクリルオキシアルカン類、 α , α' -ジメタクリルアルケン類、 α , α' -ジメタクリルアルケン類、ビスアクリルオキシベンゼン、トリスアクリルオキシベンゼン、ビスメタクリルオキシベンゼン、トリスメタクリルオキシベンゼン、*N*-ビニルフタルイミド、*N*-ビニルピロメリットイミドなどのビニル化合物；2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノールを含むポリアリーレンエーテル、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノールを含むポリアリーレンなどを挙げることができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

【0028】重合性の三重結合を含有する化合物としては、例えば、上記一般式 (1) で表される化合物、一般式 (2) で表される化合物、および下記一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化5】



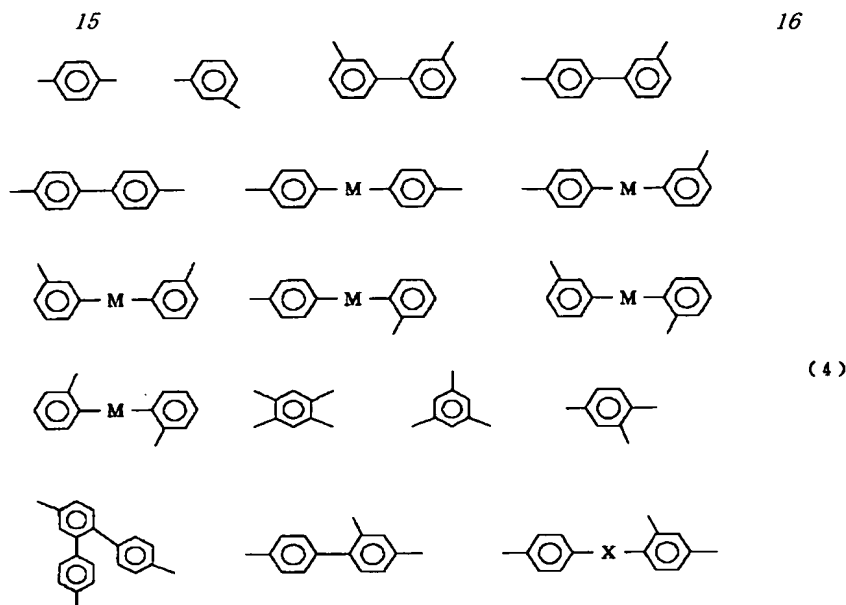
【0030】(一般式中、 R^{23} は2~ m 価の芳香族基を示し、 R^{22} は炭素数1~3のアルキル基を示し、1は0~5の整数を示し、 m は2~6の整数である。)

【0031】上記一般式 (3) において、 R^{22} は炭素数1~3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基を挙げることができる。また、一般式 (3) における R^{23} は、それぞれ2~ m 価および2~ n 価の芳香族基であり、例えば、以下の一般式 (4) に示す基を挙げることができる。

【0032】

【化6】

(9)

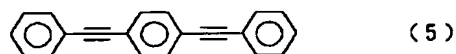


【0033】〔上記一般式(4)中、Mは—O—、—S—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、フルオレニル基から選ばれる少なくとも1種の基を示す。〕

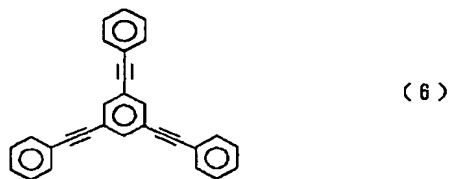
上記一般式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の一般式(5)～(10)の化合物を挙げることができる。

【0034】

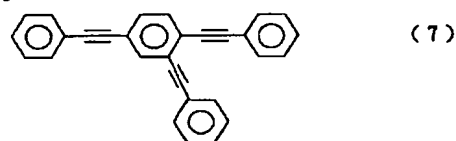
【化7】



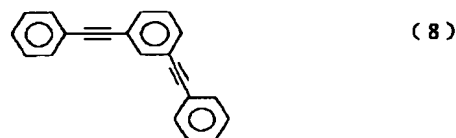
【化8】



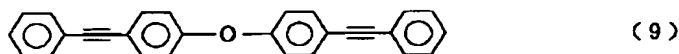
【化9】



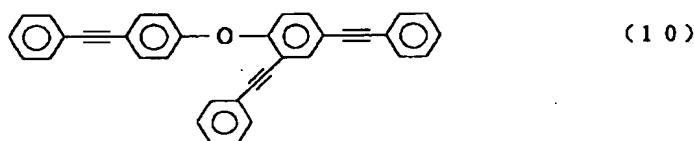
【化10】



【化11】



【化12】



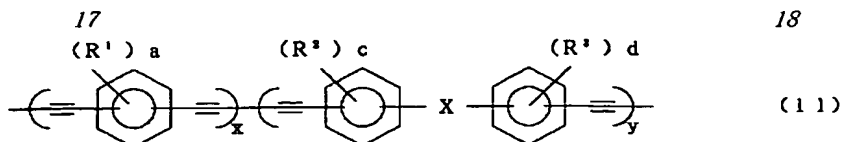
【0035】重合性の三重結合を含有する化合物としては、そのほか、エチニルベンゼン、ビス(トリメチルシリルエチニル)ベンゼン、トリス(トリメチルシリルエチニル)ベンゼン、トリス(トリメチルシリルエチニル)ベンゼン、ビス(トリメチルシリルエチニルフェニル)エーテル、トリメチルシリルエチニルベンゼンなどを挙げることができる。これらの重合性の三重結合を含有する化合物は、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

【0036】本発明において、化合物Aを触媒の存在下で酸化重合して得られる重合体は、下記一般式(11)で表される構造の繰り返し単位を含むものである。

【0037】

【化13】

(10)



【0038】〔一般式(11)中、 $R^1 \sim R^3$ は一般式(1)～(2)と同様の基を示し、Xは一般式(1)～(2)と同様であり、a、cおよびdはそれぞれ独立して0～4の整数を示し、xおよびyはそれぞれ0または1であり、 $x+y>1$ である。〕

【0039】本発明に使用する溶液の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

【0040】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0041】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、層間絶縁膜となる塗膜(硬化膜)を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても、塗膜を形成させることができる。

【0042】このようにして得られる膜形成用組成物は、短時間焼成、耐熱性、低誘電性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパーや化学機械研磨ストッパー、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0043】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0044】重量平均分子量(Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料1

gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

【0045】比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて膜形成用組成物を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、180℃で2分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気下のオーブン中で5分間基板を焼成した。

得られた基板の上にアルミニウムを蒸着し、比誘電率評価用基板を作製した。比誘電率は、横川・ヒューレットパカード(株)製のHP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーターを用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

【0046】1%重量減少温度(Td1)

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて膜形成用組成物を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、180℃で5分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気下のオーブン中で7分間基板を焼成した。

この基板から塗膜を剥離し、TG法により、窒素雰囲気中、昇温速度10℃/分の条件で測定した。

【0047】ガラス転移温度(Tg)

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて膜形成用組成物を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、180℃で5分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気下のオーブン中で7分間基板を焼成した。この基板から塗膜を剥離し、DSC法により、窒素雰囲気中、昇温速度10℃/分の条件で測定した。

【0048】合成例1

内容積1,000mLの三角フラスコに、1,3-ジエチニルベンゼン37.85g、塩化第一銅1.50g、ニトロベンゼン150gを加え十分攪拌した。続いて、この溶液にピリジン50gを添加し、導入管で酸素を系中にバブリングしながら室温で50時間攪拌した。この反応液を水浴で冷却した10%塩酸含有メタノールに再沈殿した。ろ過によりメタノール不溶部を回収し、イオン交換水とメタノールで十分洗浄を行った。この反応物を真空乾燥70℃、10時間することにより重合体Aを得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、2,600であった。

(11)

19

【0049】合成例2

合成例1において、1, 3-ジエチニルベンゼン37.85gの代わりに、1, 3-ジエチニルベンゼン18.92gと4, 4'-ジエチニルジフェニルエーテル32.73gを使用したこと以外は、合成例1と同様にして重合体Bを得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、4, 300であった。

【0050】合成例3

合成例1において、1, 3-ジエチニルベンゼン37.85gの代わりに、1, 3-ジエチニルベンゼン18.92gと4, 4'-ジエチニルジフェニルエーテル30.55gと1, 2, 4-トリエチニルベンゼン1.50gを使用したこと以外は、合成例1と同様にして重合体Cを得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、5, 700であった。

【0051】合成例4

合成例1において、1, 3-ジエチニルベンゼン37.85gの代わりに、9, 9-ビス(4-エチニルフェニル)フルオレン106.33gを使用したこと以外は、合成例1と同様にして重合体Dを得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、7, 700であった。

【0052】比較合成例

9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン35.04gと50%水酸化ナトリウム水溶液16.00gをジメチルアセトアミド100gと共にフラスコに入れ、窒素雰囲気下で140℃で5時間加熱を行った。こ

20

の際、発生する水蒸気を系外に除去した。この溶液に1, 3-ジクロロベンゼン14.70gと塩化第一銅2.2gを加え、160℃で8時間反応を行った。反応液を冷却したのち、溶液中の不溶物をろ過で除去し、メタノール中に再沈殿を行った。この沈殿物をイオン交換水で十分洗浄したのち、沈殿物をシクロヘキサノンに溶解させ、不溶物を除去したのち、アセトン中に再沈殿させた。この沈殿物を60℃の真空オープン中で24時間乾燥させることで、重合体Eを得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、2, 650であった。

【0053】実施例1

合成例1で得られた重合体A 3gをシクロヘキサノン27gに溶解し、この溶液を0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン(テフロン(登録商標))製フィルターでろ過を行い、本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。塗膜の比誘電率は2.88と低い値を示した。塗膜のTd1は530℃、Tgは600℃までの測定では認められず、高い耐熱性を示した。

【0054】実施例2～4

実施例1において、表1に示す重合体を使用した以外は、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

【0055】

【表1】

実施例	重合体	有機溶剤	比誘電率	Td1(℃)	Tg(℃)
1	A 3g	シクロヘキサノン 27g	2.88	530	無し
2	B 3g	シクロヘキサノン 27g	2.79	525	無し
3	C 3g	シクロヘキサノン 27g	2.77	528	無し
4	D 3g	シクロヘキサノン 27g	2.73	523	無し

【0056】比較例1

比較合成例で得られた重合体E 3gをシクロヘキサノン27gに溶解し、この溶液を0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。塗膜の比誘電率は2.97と低い値を示したが、塗膜のTd1は360℃、Tgは251℃であり、耐熱性に劣るものであった。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、分子内に2個以上のエチニル基を含有する芳香族化合物を触媒の存在下で酸化重合することにより得られる重合体を使用することにより、短時間焼成、耐熱性、低誘電性に優れた膜形成用組成物(層間絶縁膜用材料)を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(12)

F ターム(参考) 4J032 CA04 CA14 CB01 CB03 CD01
4J038 CN001 GA01 GA02 GA09
GA10 GA12 GA13 HA066
HA126 HA216 JA47 KA04
MA06 MA09 MA14 NA04 NA11
NA14 NA17 NA21 PB09 PC08
5F033 QQ25 QQ74 RR21 SS22 WW00
XX24
5F058 AB06 AC10 AF04 AG01 AH02
AH03